

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PTO 01-3603

AO  
Japanese Kokai Patent Application  
No. Sho 63[1988]-126542

MICROEMULSIONS

Masaaki Yu

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. AUGUST 2001  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 63[1988]-126542

Int. Cl. <sup>4</sup> :	B 01 J 13/00 A 61 K 7/00 7/06 7/32 7/50 9/10 C 11 D 3/20 17/08
Sequence Nos. for Office Use:	8317-4G 7306-4C 7430-4C 6971-4C T-6742-4C 7144-4H
Filing No.:	Sho 61[1986]-273672
Filing Date:	November 17, 1986
Publication Date:	May 30, 1988 ✓
No. of Inventions:	1 (Total of 8 pages)
Examination Request:	Not filed

MICROEMULSIONS

[Maikuroemarushiyon]

Inventor:	Masaaki Yu
Applicant:	Shiseido Co., Ltd.

Claim

Microemulsions, characterized in that the microemulsions contain hydrophilic ionic surfactants and one type or more of an oil having an inorganic characteristic on the organic concept diagram of 0 and having a carbon number of 15 or higher, an oil of  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and having a carbon number of 16 or higher, an oil of  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and having a carbon number of 17 or higher, an oil of  $50 < \text{inorganic characteristics} \leq 100$  and having a carbon number of 18 or higher, an oil of  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and having a carbon number of 19 or higher, an oil of  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and having a carbon number of 20 or higher, an oil of  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and having a carbon number of 21 or higher, and an oil of  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and having a carbon number of 22 or higher, and the total content of the aforementioned oils is 0.005-60 wt%, the weight ratio of the hydrophilic ionic surfactant to total oil ingredients is 1:0.5 to 1:10, and the average particle diameter is 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ .

Detailed explanation of the inventionIndustrial application field

The present invention relates to microemulsions which are obtained by stably mixing large amounts of oils in a wide temperature range using hydrophilic surfactants and which are used for pharmaceuticals, cosmetics, etc.

Prior art

Microemulsions known until now are those described below. Namely, in the first method, those are obtained by using ordinary nonionic surfactants and oils, in the second method, those are obtained by combining anionic surfactants and co-surfactants, and in the third method, those are obtained by combining anionic surfactants with nonionic surfactants or electrolytes.

In the first method, when hydrocarbons such as cyclohexane, n-heptane, etc., are added to an aqueous solution of a nonionic surfactant such as iso- $\text{R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_9\text{H}$ , etc., and its temperature is raised, wherein the solubilization quantity of the hydrocarbon (oil) suddenly increases, appears at just this side of the cloud point of the nonionic surfactant (Solution and Solubility, by Keizo Shinoda, 209-225, Maruzen Publisher). It is known that in the Iw region from the solubilization limit temperature to the cloud point shown in the phase diagram, the solubility of oil in the aqueous solution dramatically increases, a so-called microemulsion forms. However, the microemulsion obtained by increasing the solubilization quantity of oil in a nonionic surfactant-hydrocarbon system (Iw region), which has been investigated in the past,

\* [Editor's note: numbers in the right margin indicate pagination in the original foreign-language text.]

exists only in an extremely narrow temperature range (few degrees to about 10°C) wherein the hydrophilic-lipophilic balance of its system is maintained, and beyond this range, the system immediately becomes opaque and it is shortly separated into water and oil. Because of this, application to pharmaceuticals or cosmetics is extremely difficult.

In the second method, an anionic surfactant is combined with a co-surfactant such as pentanol, hexanol, octanol, etc., to make a hydrophilic-lipophilic balance of the system, and it is intended to utilize the region, wherein the solubilization quality of hydrocarbon (oil) suddenly increases at the range of the extremely narrow ratio of the hydrophilic-lipophilic balance. In the third method, an electrolyte is added to a combination of a lipophilic nonionic surfactant with a specific surfactant or an ionic surfactant to obtain a composition, and it is intended to utilize the region wherein the solubilization quantity of the hydrocarbon (oil) suddenly increases at the range of the extremely narrow ratio of the hydrophilic-lipophilic balance of the system in the composition (Keizo Shinoda, Hiroyuki Nishijo, 308-314, 35, 1986, Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-128311, Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-131127). In the second and third methods, the stabilization against temperature has been solved, but the composition wherein the microemulsion stably exists is extremely limited and the recipe in the actual product system is fairly limited, or its complication is feared. Further, in the second method, there exists a problem of safety, since a co-surfactant such as hexanol is used.

#### Problem to be solved by the invention

To use a microemulsion for cosmetics or pharmaceuticals to be used at ordinary temperature is difficult in the first method from the viewpoint of safety and has a problem from the aspect of ingredients in the second and third methods. However, the characteristic of microemulsions, that is, homogeneous dissolution of a large quantity of oils using a small quantity of surfactants, is extremely useful, and the completion of microemulsions having high temperature stability and a wide range of ingredients has been become a goal of researchers.

Therefore, present inventors assiduously conducted a study to obtain a microemulsion having excellent temperature stability and a wide range of ingredients and, as a result, it was discovered that a microemulsion which is stable over an extremely wide temperature range can be easily obtained by combining an ordinary ionic surfactant with oils having a prescribed carbon number and a limited inorganic characteristic in the organic concept diagram (Organic Concept Diagram, by Yoshinari Koda, Sankyo Publisher, 1984). The present invention was completed based on this discovery.

Means to solve the problem

Namely, the present invention comprises microemulsions, characterized in that the microemulsions contain hydrophilic ionic surfactants and one type or more of an oil having an inorganic characteristic on the organic concept diagram of 0 and having a carbon number of 15 or higher, an oil of  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and having a carbon number of 16 or higher, an oil of  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and having a carbon number of 17 or higher, an oil of  $50 < \text{inorganic characteristic} \leq 100$  and having a carbon number of 18 or higher, an oil of  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and having a carbon number of 19 or higher, an oil of  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and having a carbon number of 20 or higher, an oil of  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and having a carbon number of 21 or higher, and an oil of  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and having a carbon number of 22 or higher, and the total content of the aforementioned oils is 0.005-60 wt%, the ratio of the hydrophilic ionic surfactant to total oil ingredients is 1:0.5 to 1:10, and the average particle diameter is 0.01-0.1  $\mu\text{m}$  3

Furthermore, the average particle diameter used here was measured by the dynamic light scattering method; specifically, it was measured by NICOMP-270 (HIAC/ROYCO Co.).

Hereinafter, the constitution of the present invention is explained in detail.

As the ionic surfactants to be used in the present invention, HLB must be hydrophilic since it is necessary to obtain oil-in-water type microemulsions; besides this, ordinary ionic surfactants can be used. 1

As specific examples of anionic surfactants, there are fatty acid soaps such as sodium laurate, potassium palmitate, etc., higher alkyl sulfuric ester salts such as sodium lauryl sulfate, potassium lauryl sulfate, etc., alkyl ether sulfuric acid ester salts such as polyoxyethylene (hereinafter called as POE) lauryl sulfuric acid triethanolamine, etc., N-acylsarcosinic acids such as sodium lauroylsarcosinate, etc., higher fatty acid amidosulfonates such as sodium N-myristoyl-N-methyltaurine, etc., phosphoric acid ester salts such as sodium POE oleyl ether phosphate, POE stearyl ether phosphoric acid, etc., sulfosuccinic acid salts such as sodium di-2-ethylhexylsulfosuccinate, etc., alkylbenzenesulfonates such as sodium linear dodecylbenzenesulfonate, linear dodecylbenzenesulfonic acid triethanolamine, linear dodecylbenzenesulfonic acid, etc., and N-acylglutamic acid salts such as monosodium N-lauroyl glutamate, disodium N-stearyl glutamate, monosodium N-myristearyl-L-glutamate, etc. 20

As cationic surfactants, alkyltrimethyl ammonium salts such as stearyltrimethylammonium chloride, lauryltrimethylammonium chloride, etc., dialkyldimethylammonium salt, alkyl tertiary ammonium salt, and alkylamine salt, etc., are examples. 13

As amphoteric surfactants, imidazoline type amphoteric surfactants such as 2-undecyl-N,N,N-(hydroxyethylcarboxymethyl)-2-imidazoline sodium salt,

2-cocoyl-2-imidazolinium hydroxide-1-carboxyethyloxy disodium salt, etc., betaine surfactants such as 2-heptadecyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethylimidazolinium betaine, lauryldimethylaminoacetic acid betaine, alkyl betaine, amidobetaine, sulfobetaine, etc., and amino acid salts such as N-lauryl  $\beta$ -alanine, N-stearyl  $\beta$ -alanine, etc. are exemplified.

These ionic surfactants are used alone or in combination of two or more.

Furthermore, in order to make the content of oils in microemulsions of the present invention 1:2 or higher as the ionic surfactant:oil ratio, aliphatic hydrocarbons with a carbon number in the hydrophilic group of 12 or higher as the structure of hydrophilic group of the ionic surfactant are preferred. In addition, in order to improve the stability at low temperature, those with a graft point lower than normal temperature or lower than or equal to 0°C are preferred. 6

Oils to be used in the present invention are one or more types having an inorganic characteristic on the organic concept diagram (Organic concept diagram by Yoshinari Koda, Sankyo Publisher, 1984) of 0 and having a carbon number of 15 or higher, an oil of  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and having a carbon number of 16 or higher, an oil of  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and having a carbon number of 17 or higher, an oil of  $50 < \text{inorganic characteristics} \leq 100$  and having a carbon number of 18 or higher, an oil of  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and having a carbon number of 19 or higher, an oil of  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and having a carbon number of 20 or higher, an oil of  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and having a carbon number of 21 or higher, and an oil of  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and having a carbon number of 22 or higher.

Among these oils, those in liquid state at normal temperature are preferred, but they may be solid if they become liquid when mixed.

As specific examples, there are hydrocarbons such as liquid paraffin, squalane, pristane, paraffin, vaseline, etc., for the oil with an inorganic characteristic of 0 and having a carbon number of 15 or higher, hydrocarbons such squalane, etc., and ethers such as dioctyl ether, etc., for the oil of  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and having a carbon number of 16 or higher, diethers such as ethylene glycol dioctyl ether, etc., for the oil of  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and having a carbon number of 17 or higher, monoesters such as cetyl octanoate, octyldodecyl myristate, isopropyl palmitate, butyl stearate, myristyl myristate, decyl oleate, oleyl oleate, etc., and higher alcohols such as isostearyl alcohol, octyldodecanol, etc., for the oil of  $50 < \text{inorganic characteristic} \leq 100$  and having a carbon number of 18 or higher, unsaturated higher alcohols such as oleyl alcohol, lanolin alcohol, etc., for the oil of  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and having a carbon number of 19 or higher, higher aliphatic acids such as eicosanoic acid, etc., and diesters such as di-ethylhexyl sebacate, di-2-ethylhexyl adipate, etc., for the oil of  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and having a carbon number of 20 or higher, glycerin monoethers such as glycerol monooleate ether, etc., and amides such as lauroyllauryl amine, etc., for the oil 14

of  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and having a carbon number of 21 or higher, and plant and animal oil and fats such as avocado oil, camellia oil, turtle oil, macadamia nut oil, corn oil, mink oil, olive oil, rapeseed oil, egg yolk oil, sesame oil, wheat germ oil, sasanqua oil, castor oil, linseed oil, safflower oil, cottonseed oil, lead ocher oil, soybean oil, peanut oil, tea seed oil, kaya oil, rice bran oil, Chinese tung oil, Japanese tung oil, Simondsia chinensis oil, germ oil, cacao oil, coco oil, etc., for the oil of  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and having a carbon number of 22 and higher. They may be used alone or in combination of two or more.

The stability of microemulsions tends to improve when oils with a higher carbon number and higher non-polarity are used, and in order to further stabilize microemulsions, it is preferred to use those having a carbon number of at least 1 higher than the aforementioned limit.

Furthermore, according to the discovery by present inventors, even in the case of low-molecular weight oils such as cyclohexane, n-heptane, isopropyl myristate, dibutyl sebacate, etc., from which it was difficult to obtain a stable microemulsion, surprisingly stable microemulsions can be obtained by adding oils restricted by the present invention. Such oils and oils restricted by the present invention are used at a ratio of 1:0.001 to 1:0.7. As examples of such oils, there is oil with an inorganic characteristic of 0 and a carbon number of 5-14, oil with  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and a carbon number of 6-15, oil with  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and a carbon number of 7-16, oil with  $50 < \text{inorganic characteristic} \leq 100$  and a carbon number of 8-17, oil with  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and a carbon number of 10-18, oil with  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and a carbon number of 12-19, oil with  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and a carbon number of 14-20, and oil with  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and a carbon number of 16-21. As specific examples, there are hydrocarbons such as n-heptane, n-octane, etc., for the oil with an inorganic characteristic of 0 and a carbon number of 5-14, hydrocarbons such as cyclohexane, etc., and ethers such as diheptyl ether, etc., for the oil with  $0 < \text{inorganic characteristic} \leq 20$  and a carbon number of 6-15, diethers such as ethylene glycol dibutyl ether, etc., for the oil with  $20 < \text{inorganic characteristic} \leq 50$  and a carbon number of 7-16, monoesters such as isopropyl myristate, ethyl caprylate, ethyl laurate, etc., and alcohols such as 2-heptylnonanol, etc., for the oil with  $50 < \text{inorganic characteristic} \leq 100$  and a carbon number of 8-17, fatty acids such as isomyristic acid, isostearic acid, capric acid, etc., and dialcohol monoethers such as ethylene glycol monolauryl ether, etc., for the oil with  $100 < \text{inorganic characteristic} \leq 150$  and a carbon number of 10-18, diesters such as diacetyl adipate, diisopropyl sebacate, dibutyl sebacate, etc., for the oil with  $150 < \text{inorganic characteristic} \leq 200$  and a carbon number of 12-19, acid amides such as lauric acid butyl amide, etc., for the oil with  $200 < \text{inorganic characteristic} \leq 250$  and a carbon number of 14-20, and triglycerides such as tricaproin, etc., for the oil with  $250 < \text{inorganic characteristic}$  and a carbon number of 16-21. They are used alone or in combination of two or more.



The microemulsions of the present invention contain 0.1-30% ionic surfactants, 0.005-60% oils, and 20-99.8% water. Further, the ratio of the nonionic surfactant to the oil ingredients is 1:0.5 to 1:10, and the emulsified particle size is 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ . /5

The microemulsions can be prepared using an emulsifying machine producing strong shear stress, for instance, a high pressure homogenizer or ultrasound emulsifying machine, etc., When a high pressure homogenizer is used, it is preferred to emulsify at a pressure of 400 atm or higher, furthermore, it is more preferred to emulsify at a temperature of 50°C or lower and a pressure of 600 atm or higher.

The microemulsions of the present invention do not cause opacity or separation in any stability test.

In the microemulsions of the present invention, various other ingredients can be mixed. As water phase ingredients, there are methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butylene glycol, glycerin, sorbitol, mannitol, diethylene glycol, dipropylene glycol, polyethylene glycol, sorbitan, maltitol, maltotriose, and sodium hyaruronate, etc., and those are optionally selected and used for actual product systems.

Further, in products made with the microemulsions of the present invention, if needed, perfumes, coloring agents and other powders, preservatives, pharmaceuticals, thickening agents, surfactants, activity aids, etc., are added.

#### Effect of the invention

As explained above, the present invention relates to microemulsions comprising hydrophilic ionic surfactants and specific oils, and they have high practicality even in the safety and functional side. Especially, the microemulsions of the present invention can be used for water-system products such as liquid detergent, shampoo, hair tonic, hair lotion, hair oil, emollient oil, cosmetic lotion, cleansing oil, aerosol products, deodorant, liquid agent for medicines, solvent, etc. 19 24

#### Application examples

Next, the microemulsions of the present invention are explained in detail by application examples and comparative examples, but the present invention is not limited to only these.

#### Application Examples 1-13

Potassium dodecylsulfate, as an ionic surfactant, 10 wt%, oil shown in Table 1 (refer to the table for inorganic characteristic and carbon number) 20 wt%, and water were placed in a beaker, pre-emulsified, and emulsified in a high pressure homogenizer at 50°C (500 atm), and its state after 3 months at 5°C, 25°C, and 40°C was evaluated. Results are shown in Table 1. When

one had transparency and was clearly stable as a microemulsion even after 3 months at each temperature, it was evaluated as O, and when one became slightly opaque or separated, it was evaluated as X.

Table 1

	Oils	Inorganic characteristic	Carbon number	Evaluation n
Application Example 1	n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0	16	O
2	Liquid paraffin-	0	24	O
3	Squalane	0	30	O
4	Dioctyl ether	20	76	O
5	Isopropyl palmitate	85	19	O
6	Cetyl 2-ethylhexanoate	85	24	O
7	Isostearyl alcohol	100	18	O
<del>8</del>	<del>2-octadodecyl-alcohol</del>	100	20	O
9	Decyltetradecyl alcohol	100	24	O
10	Eicosenic acid	152	20	O
11	Di-2-ethylhexyl adipate	170	22	O
12	Di-2-ethylhexyl sebacate	170	26	O
13	Tricaproin	255	27	O

As shown in Table 1, satisfactory microemulsions were obtained in Application Examples 1-13.

#### Comparative Examples 1-14

Potassium dodecyl sulfate, as the ionic surfactant like in Application Examples 1-13, 10 wt%, oils shown in Table 2 (refer to Table 2 for the inorganic characteristic and carbon number) 20 wt%, and water were used. The preparation and evaluation were carried out in accordance with Application Examples 1-13, but the evaluation was conducted immediately after preparation and after 1 day.

Table 2

	Oils	Evaluation	
		Directly after	After 1 day
Comparative Example 1	n-Heptane	X	X
2	n-Octane	X	X
3	Cyclohexane	X	X
4	Diheptyl ether	X	X
5	Isopropyl myristate	O	X
6	Ethyl caprylate	X	X
7	Ethyl laurate	X	X
8	2-heptyl nonanol *	X	X
9	Isostearic acid *	X	X
10	Dibutyl adipate	X	X
11	Diisopropyl sebacate	X	X
12	Dibutyl sebacate	X	X
13	Myristic acid butylamide	O	X
14	Tricaprin	O	X

As shown in Table 1 and Table 2, excellent effect was proved by restricting the inorganic characteristic and carbon number according to the present invention.

#### Application Examples 14-27

Potassium dodecylsulfate, as an ionic surfactant, 10 wt%, squalane 0.5 wt%, oil shown in the table 20 wt%, and water 69.5 wt% were taken into a beaker, pre-emulsified, and emulsified in a high pressure homogenizer at 50°C (500 atm), and its state after 3 months at 5°C, 25°C, and 40°C was evaluated. Results are shown in Table 3. When one had transparency and was clearly stable as a microemulsion even after 3 months at each temperature, it was evaluated as O, and when one became slightly opaque or separated, it was evaluated as X.

Table 3

	Oils	Evaluation	
		Directly after	After 1 W
Application Example 14	n-Heptane	O	O
15	n-Octane	O	O
16	Cyclohexane	O	O
17	Diheptyl ether	O	O
18	Isopropyl myristate	O	O
19	Ethyl caprylate	O	O
20	Ethyl laurate	O	O
21	2-Heptyl nonanol	O	O
22	Isostearic acid	O	O
23	Dibutyl adipate	O	O
24	Diisopropyl sebacate	O	O
25	Dibutyl sebacate	O	O
26	Myristic acid butylamide	O	O
27	Tricaproin	O	O

As shown in Table 3, satisfactory microemulsions were obtained in Application Examples 14-27 by the present invention. This elucidated the effect by combination with low-molecular weight oils.

#### Application Example 28

Liquid paraffin

Perfume

Preservative

Oleic acid triethanolamine salt

Water

Propylene glycol

Cleansing jelly

40.0 parts by weight

proper quantity

proper quantity

6.0

59.0

5.0

1)-3) were mixed and dissolved at 70°C while 4)-6) were mixed and dissolved by heating at 70°C. The former was added to the latter under stirring and pre-emulsified. It was then emulsified at a pressure of 700 atm and 30°C using a high pressure homogenizer to obtain a transparent cleansing jelly.

The average particle diameter of oil droplets of the cleansing jelly was measured by the dynamic light scattering method. It was 0.1  $\mu$ m.

#### Application Example 29 Water-base semitransparent pharmaceutical for external application

Indomethacin

1.0 part by weight

Dibutyl phthalate

8.0

Isopropyl myristate	10.0
Squalane	2.0
Potassium isostearate	5.0
Water	74.0

1)-4) were mixed and dissolved at 70°C while 5)-6) were mixed and dissolved by heating at 70°C. The former was added to the latter under stirring and pre-emulsified. It was then emulsified at a pressure of 700 atm and 30°C using a high pressure homogenizer to obtain a water-base semitransparent pharmaceutical for external application.

The average particle diameter of oil droplets of the pharmaceutical was measured by the dynamic light scattering method. It was 0.07  $\mu\text{m}$ .

#### Application Example 30 Water-base semitransparent pharmaceutical for external application

Crotrimazole	1.0 part by weight
Dibutyl sebacate	10.0
Cetyl isooctanoate	2.5
Squalane	0.5
Myristyl trimethylammonium chloride	5.0
Water	81.0

1)-4) were mixed and dissolved at 70°C while 5)-6) were mixed and dissolved by heating at 70°C. The former was added to the latter under stirring and pre-emulsified. It was emulsified at a pressure of 700 atm and 30°C using a high pressure homogenizer to obtain a water-base semitransparent pharmaceutical for external application.

The average particle diameter of oil droplets of the pharmaceutical was measured by the dynamic light scattering method. It was 0.07  $\mu\text{m}$ .

#### Application Example 31 Transparent hair rinse

Liquid paraffin	12.0 parts by weight
Cetyltrimethylammonium bromide	8.0
Water	70.0
Propylene alcohol	10.0

1) [sic; 1) and 2)] were heated at 70°C while 3)-4) were mixed and dissolved by heating at 70°C. The former was added to the latter under stirring and pre-emulsified. It was emulsified at a pressure of 700 atm and 30°C using a high pressure homogenizer to obtain a transparent hair rinse.

The average particle diameter of oil droplets of the transparent hair rinse was measured by the dynamic light scattering method. It was 0.03  $\mu\text{m}$ .

Application Example 32 Hair treatment agent

Isopropyl myristate	29.0 parts by weight
Squalane	5.0
Dicetyldimethylammonium bromide	6.0
Water	50.0
Glycerin	10.0

1)-3) were mixed and stirred at 70°C while 4)-5) were mixed and dissolved by heating at 70°C. /8

The former was added to the latter under stirring and pre-emulsified. It was emulsified at a pressure of 700 atm and 30°C using a high pressure homogenizer to obtain a high-viscosity hair treatment agent having transparent feeling.

The average particle diameter of oil droplets of the hair treatment agent was measured by the dynamic light scattering method. It was 0.1  $\mu\text{m}$ .

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-126542

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)5月30日

B 01 J 13/00

A 61 K 7/00

7/06

7/32

7/50

9/10

C 11 D 3/20

17/08

3 0 7

8317-4G

7306-4C

7430-4C

6971-4C

6971-4C

T-6742-4C

7144-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 マイクロエマルション

② 特 願 昭61-273672

② 出 願 昭61(1986)11月17日

⑦ 発 明 者 友 政 哲 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑦ 発 明 者 河 内 み ゆ き 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑦ 発 明 者 中 島 英 夫 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑦ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

## 明細書

## 1. 発明の名称

マイクロエマルション

## 2. 特許請求の範囲

親水性のイオン性界面活性剤と、有機概念図上の無機性が0でかつ炭素数が15以上の油、 $0 < \text{無機性} \leq 20$ でかつ炭素数が16以上の油、 $20 < \text{無機性} \leq 50$ でかつ炭素数が17以上の油、 $50 < \text{無機性} \leq 100$ でかつ炭素数が18以上の油、 $100 < \text{無機性} \leq 150$ でかつ炭素数が19以上の油、 $150 < \text{無機性} \leq 200$ でかつ炭素数が20以上の油、 $200 < \text{無機性} \leq 250$ でかつ炭素数が21以上の油、 $250 < \text{無機性}$ でかつ炭素数が22以上の油の1種または2種以上と、水とを含有し、上記油の含有率が0.005～60重量%で、親水性のイオン性界面活性剤と全油性成分の量比が1:0.5～1:10であり、平均粒子径が0.01～0.1 $\mu\text{m}$ であることを特徴とするマイクロエマルション。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、親水性イオン性界面活性剤を用いてなる広い温度範囲で油分を多量に安定配合し得るマイクロエマルションに関するものであり、例えば医薬品、化粧品などの分野に利用される。

## 〔従来の技術〕

従来、知られているマイクロエマルションは、つぎのようなものである。即ち、第1は通常の非イオン性界面活性剤と油を用いて得られるもの、第2はアニオン性界面活性剤とコサーファクタントを組合せたもの、第3はアニオン性界面活性剤と、非イオン性界面活性剤あるいは電解質を組合せて用いたものである。

第1は、 $\text{Iso-R}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ などの非イオン性界面活性剤の水溶液に、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素を加え、温度を上げていくと、非イオン性界面活性剤の曇点の手前で、炭化水素(油)の可溶化量が急激に増大する領域が現れるというものである(篠田耕三、

209~225、溶液と溶解度、丸善)。相図に示される可溶化限界温度から曇点までの1w領域では、水相中への油の溶解度が劇的に増大し、いわゆるマイクロエマルジョンを形成していることが知られている。しかし、従来から検討されている非イオン性界面活性剤-炭化水素系で得られる、油の可溶化量が増大したマイクロエマルジョン(1w領域)は、その系の親水-親油バランスが保たれた非常に狭い温度範囲(数℃~10℃程度)でしか存在せず、この範囲外では系は直ちに、または経時で白濁し、やがて水と油に分離してしまうという欠点を有する。このため、化粧品や医薬品への応用は非常に困難である。

第2は、アニオン性界面活性剤と、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等のコサーファクタントを組合せて系の親水-親油バランスをつりあわせ、その非常に狭い比率の範囲で、炭化水素(油)の可溶化量が増大する領域を利用しようとするものである。第3は、親油性非イオン性界面活性剤と特定のアニオン性界面活性剤、

あるいは親油性非イオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤の組合せに電解質を加えて、その組成の中から系の親水-親油バランスがつりあった非常に狭い比率の範囲で、炭化水素(油)の可溶化量が増大する領域を利用しようとするものである(篠田耕三、西條宏之、308~314、35、1986、特開昭58-128311、特開昭58-131127)。第2、第3の方法では、温度に対する安定性については解決されているが、やはりマイクロエマルジョンが安定に存在する組成が非常に限られており、実際の製品系では処方はかなり限定されてしまう、あるいは複雑化してしまうという懸念がある。また第2の方法では、ヘキサノール等のコサーファクタントを使用するため、安全性に問題がある。

[発明が解決しようとする問題点]

このため、通常温度での使用を目的とした化粧品や医薬品にマイクロエマルジョンを用いることは、第1の方法では安定性の観点から困難とされ、第2、第3の方法では処方面から問題視され

ていた。しかし、少ない界面活性剤量で、多くの油を均一に溶解し得るマイクロエマルジョンの特性は大変有用であり、温度安定性が高く、また処方巾の広いマイクロエマルジョンの完成は研究者の課題とされていた。

かかる現状に鑑み、本研究者らは、温度安定性のすぐれた、処方巾の広いマイクロエマルジョンを得るべく鋭意研究を行った結果、通常用いられるイオン性界面活性剤と共に炭素数及び有機概念図(有機概念図、甲田善生著、三共出版、1984年)上の無機性が限定された油を組合せて用いることにより、驚くべきことに、非常に広い温度範囲に渡って安定なマイクロエマルジョンを容易に得られることを見出し、望むべき本発明を完成するに至ったのである。

[問題点を解決するための手段]

すなわち、本発明は、親水性のイオン性界面活性剤と、有機概念図上の無機性が0でかつ炭素数が15以上の油、0<無機性 $\leq$ 20でかつ炭素数が16以上の油、20<無機性 $\leq$ 50でかつ炭素

数が17以上の油、50<無機性 $\leq$ 100でかつ炭素数が18以上の油、100<無機性 $\leq$ 150でかつ炭素数が19以上の油、150<無機性 $\leq$ 200でかつ炭素数が20以上の油、200<無機性 $\leq$ 250でかつ炭素数が21以上の油、250<無機性でかつ炭素数が22以上の油の1種または2種以上と、水とを含有し、上記油の含有率が0.005~60重量%で、親水性のイオン性界面活性剤と全油性成分の量比が1:0.5~1:10であり、平均粒子径が0.01~0.1 $\mu$ mであることを特徴とするマイクロエマルジョンである。

なお、ここで用いられる平均粒子径は、全て動的光散乱法により測定されたものであり、具体的にはNICOMP-270(HIAC/ROYCO社製)によって測定したものである。

以下、本発明の構成について詳述する。

本発明において用いられるイオン性界面活性剤としては、水中油型のマイクロエマルジョンを得る必要から、HLBは親水性でなければならない



が、それ以外は通常のイオン性界面活性剤を用いることができる。

具体的に例を挙げると、陰イオン界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム等の脂肪酸セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（以下、POEという）ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン酸、N-ミリスチル-N-メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム、POEステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、N-ラウロイルグルタミン酸

モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリスチル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩等があげられる。

陽イオン界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、シアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N, N, N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシシ2ナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤、N-ラウ

リルβ-アラニン、N-ステアリルβ-アラニン等のアミノ酸塩等が挙げられる。

これらイオン性界面活性剤の1種または2種以上の組合せにおいて用いられる。

なお、本発明によるマイクロエマルジョンの油の含有率を、イオン性界面活性剤：油の比で1：2もしくはそれ以上にするためには、イオン性界面活性剤の親油基の構造は、親油基の炭素数が12以上の脂肪酸炭化水素が好ましい。さらに、低温での安定性を向上させるには、クラフト点が常温以下、好ましくは0℃以下のものが良い。

本発明に用いられる油は、有機概念図（有機概念図、甲田善生著、三共出版、1984年）上の無機性が0でかつ炭素数が15以上の油、0<無機性≤20でかつ炭素数が16以上の油、20<無機性≤50でかつ炭素数が17以上の油、50<無機性≤100でかつ炭素数が18以上の油、100<無機性≤150でかつ炭素数が19以上の油、150<無機性≤200でかつ炭素数が20以上の油、200<無機性≤250でかつ

炭素数が21以上の油、250<無機性のでかつ炭素数が22以上の油の1種または2種以上である。

これらの油は室温で液体状態のものがよいが、固体であっても、混合したときに溶解されて液体状態になっていれば差し支えない。

具体的な例としては、無機性が0でかつ炭素数が15以上の油としては例えば流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、パラフィン、ワセリン等の炭化水素類等、0<無機性≤20でかつ炭素数が16以上の油としては例えばスクワレン等の炭化水素類、ジオクチルエーテル等のエーテル類等、20<無機性≤50でかつ炭素数が17以上の油としては例えばエチレングリコールジオクチルエーテル等のジエーテル類等、50<無機性≤100でかつ炭素数が18以上の油としては例えばオクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、オレイン酸オレイル等のモノエステル類、

イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール類等、 $100 < \text{無機性} \leq 150$ でかつ炭素数が19以上の油としては例えばオレイルアルコールやラノリンアルコール等の不飽和高級アルコール類等、 $150 < \text{無機性} \leq 200$ でかつ炭素数が20以上の油としては例えばエイコセン酸等の高級脂肪酸類、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等のジエステル類等、 $200 < \text{無機性} \leq 250$ でかつ炭素数が21以上の油としては例えばグリセロールモノオレイルエーテル等のグリセリルモノエーテル類、ラウロイルラウリルアミン等の酸アミド類等、 $250 < \text{無機性}$ でかつ炭素数が22以上の油としては例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホ

バ油、胚芽油、カカオ脂、ヤシ油等の植物、動物油脂類等が挙げられる。これらを一種または二種以上用いるものである。

マイクロエマルションの安定性は、炭素数が大きく、より非極性な油を用いるほど向上する傾向にあり、マイクロエマルションをより安定化させるためには、炭素数を前述の限定より各々1以上大きいものを用いた方がよい。

さらに、本発明者らが発見したところによると、安定なマイクロエマルションを得ることが困難であったシクロヘキサンやn-ヘプタン、ミリスチン酸イソプロピル、セバチン酸ジブチルなどのような低分子量の油についても、驚くべきことに、本発明の限定による油を加えることによって、安定なマイクロエマルションを得ることができる。かかる油と本発明の限定による油は、量比にして、 $1:0.001 \sim 1:0.7$ で用いられる。かかる油の例としては、すなわち有機概念図上の無機性が0でかつ炭素数が $5 \leq \text{炭素数} \leq 14$ の油、 $0 < \text{無機性} \leq 20$ でかつ $6 \leq \text{炭素数} \leq 15$ の油、

$20 < \text{無機性} \leq 50$ でかつ炭素数が $7 \leq \text{炭素数} \leq 16$ の油、 $50 < \text{無機性} \leq 100$ でかつ炭素数が $8 \leq \text{炭素数} \leq 17$ の油、 $100 < \text{無機性} \leq 150$ でかつ炭素数が $10 \leq \text{炭素数} \leq 18$ の油、 $150 < \text{無機性} \leq 200$ でかつ炭素数が $12 \leq \text{炭素数} \leq 19$ の油、 $200 < \text{無機性} \leq 250$ でかつ炭素数が $14 \leq \text{炭素数} \leq 20$ の油、 $250 < \text{無機性}$ でかつ炭素数が $16 \leq \text{炭素数} \leq 21$ の油の1種または2種以上であって、具体的な例としては無機性が0でかつ炭素数が $5 \leq \text{炭素数} \leq 14$ の油としては例えば、n-ヘプタン、n-オクタン等の炭化水素類等、 $0 < \text{無機性} \leq 20$ でかつ $6 \leq \text{炭素数} \leq 15$ の油としては例えば、シクロヘキサンなどの炭化水素類、ジヘプチルエーテル等のエーテル類等、 $20 < \text{無機性} \leq 50$ でかつ炭素数が $7 \leq \text{炭素数} \leq 16$ の油としては例えば、エチレングリコールジブチルエーテル等のジエーテル類等、 $50 < \text{無機性} \leq 100$ でかつ炭素数が $8 \leq \text{炭素数} \leq 17$ の油としては例えば、ミリスチン酸イソプロピル、エチルカブレート、エチルラウレート等の

モノエステル類、2-ヘプチルノナノール等のアルコール類等、 $100 < \text{無機性} \leq 150$ でかつ炭素数が $10 \leq \text{炭素数} \leq 18$ の油としては例えば、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、カプリン酸等の脂肪酸類、エチレングリコールモノラウリルエーテル等のジアルコールモノエーテル類等、 $150 < \text{無機性} \leq 200$ でかつ炭素数が $12 \leq \text{炭素数} \leq 19$ の油としては例えば、アジピン酸ジブチル、セバチン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジブチル等のジエステル類等、 $200 < \text{無機性} \leq 250$ でかつ炭素数が $14 \leq \text{炭素数} \leq 20$ の油としては例えば、ラウリン酸ブチルアミド等の酸アミド類等、 $250 < \text{無機性}$ でかつ炭素数が $16 \leq \text{炭素数} \leq 21$ の油としては例えば、トリカプロイン等のトリグリセライド類等が挙げられ、これらを一種または二種以上用いるものである。

本発明におけるマイクロエマルションは、イオン性界面活性剤を0.1~30%、油性成分を0.005~60%、水を20~99.8%を含む。また非イオン性界面活性剤と油性成分

の比率は、1:0.5~1:10であり、乳化粒子系は0.01~0.1 $\mu$ mである。

かかるマイクロエマルションは、強力な剪断力を与え得る乳化機、例えば高圧ホモジナイザー、あるいは超音波乳化機等を用いて調製が可能である。高圧ホモジナイザーを用いる場合には、400気圧以上の圧力下で乳化するのが好ましいが、さらに好ましくは、50℃以下の温度で600気圧以上の圧力下で乳化するのが良い。

本発明によるマイクロエマルションは、通常のいかなる安定性試験によっても、白濁や分離をおこすことはない。

本発明のマイクロエマルションについては他にも、各種の成分を配合することができる。そのような成分の中で水相成分として挙げられるものは、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、マンニトール、ジエチレングリコール、ジプロピ

レングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビタン、ソルビトール、マルチトール、マルトリオース、マンニトール、ヒアルロン酸ナトリウム等があり、実際の製品系において任意に選択して用いられるものである。

また、本発明に係わるマイクロエマルションが応用された製品には、必要に応じ、香料、色剤その他粉末、防腐剤、薬剤、増粘剤、紫外線吸収剤、キレート剤、その他の油、界面活性剤、活性助剤等が適宜添加される。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述したごとく、本発明は親水性のイオン性界面活性剤と特定の油からなるマイクロエマルションに関するものであり、安全性や機能的な側面でも実用性の頗る高いものであるということが出来る。特に、本発明はその有する利点のために、液体洗浄剤、シャンプー、ヘアートニック、ヘアローション、アフターシェーブローション、ボディローション、ヘアオイル、エモリエントオイル、化粧ローション、クレンジングオイル、エ

アソール製品、消臭、脱臭剤、医薬用液剤、溶剤等の水系製品に使用することができる。

#### 〔実施例〕

次に本発明に係わるマイクロエマルションを、実施例および比較例をもって詳細に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。

#### 〔実施例1~13〕

イオン性界面活性剤として、ドデシル硫酸カリウム10重量%と、表中の油（無機性と炭素数は表参照）20重量%と水をビーカーに入れ、予備乳化した後、50℃において高圧ホモジナイザー（500気圧）で乳化を行なった後室温にもどし、5℃、25℃、40℃で3ヶ月後の状態を評価したものを第一表に示す。評価は、3ヶ月後でも各温度ともに透明感を有し、あきらかにマイクロエマルションとして安定であるものを○とし、直後または経時で白濁、分離したものを×とする。

(以下余白)

第一表

油		無機性C数	評価
実施例1	n-C16H34	016	○
2	流動パラフィン	024	○
3	スクワラン	030	○
4	ジオクチルエーテル	2076	○
5	パルミチン酸イソプロピル	8519	○
6	2-エチルヘキサン酸セチル	8524	○
7	イソステアarylアルコール	10018	○
8	2-オクタドデシルアルコール	10020	○
9	デシルテトラデシルアルコール	10024	○
10	エイコセン酸	15220	○
11	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	17022	○
12	セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル	17026	○
13	トリカプリリン	25527	○

第一表に示すように、本発明による実施例1~13は、良好なマイクロエマルションが得られた。

(以下余白)

## 〔比較例1～14〕

イオン性界面活性剤を、実施例1～13と同様にドデシル硫酸カリウム10重量%とし、第二表中の油(無機性と炭素数は表参照)20重量%と水を用いた。調製方法および評価方法は、実施例1～13に準ずるが、経時変化は調製直後と1日後とした。

(以下余白)

第二表

	オイル名	評価	
		直後	1日後
比較例1	n-ヘプタン	×	×
2	n-オクタン	×	×
3	シクロヘキサン	×	×
4	ジヘプチルエーテル	×	×
5	ミリスチン酸イソプロピル	○	×
6	エチルカプラート	×	×
7	エチルラウレート	×	×
8	2-ヘプチルノナール *	×	×
9	イソステアリン酸 *	×	×
10	アジピン酸ジブチル	×	×
11	セバチン酸ジイソプロピル	×	×
12	セバチン酸ジブチル	×	×
13	ミリスチン酸ブチルアミド	○	×
14	トリカプロイン	○	×

第一表および第二表に示すように、本発明による油の無機性と炭素数が限定されることによる優れた効果が実証された。

〔実施例14～27〕

イオン性界面活性剤として、ドデシル硫酸カリウム10重量%と、スクワラン0.5重量%、表中の油20重量%と水69.5重量%をビーカーに入れ、予備乳化した後、50℃において高圧ホモジナイザー(500気圧)で乳化を行なった後室温にもどし、5℃、25℃、40℃、3ヶ月後の状態を評価したものを第三表に示す。評価は、3ヶ月後でも各温度ともに透明感を有し、あきらかにマイクロエマルジョンとして安定であるものを○とし、直後または経時で白濁、分離したものを×とする。

(以下余白)

第三表

	オイル名	評価	
		直後	1W後
実施例14	n-ヘプタン	○	○
15	n-オクタン	○	○
16	シクロヘキサン	○	○
17	ジヘプチルエーテル	○	○
18	ミリスチン酸イソプロピル	○	○
19	エチルカプラート	○	○
20	エチルラウレート	○	○
21	2-ヘプチルノナール	○	○
22	イソステアリン酸	○	○
23	アジピン酸ジブチル	○	○
24	セバチン酸ジイソプロピル	○	○
25	セバチン酸ジブチル	○	○
26	ミリスチン酸ブチルアミド	○	○
27	トリカプロイン	○	○

第三表に示すように、本発明による実施例14～27は、良好なマイクロエマルジョンが得られた。これにより、低分子量の油との組合せによる効果が明らかにされた。

## 〔実施例28〕 クレンジングゼリー

(重量部)

- |                         |      |
|-------------------------|------|
| 1) 流動パラフィン              | 40.0 |
| 2) 香料                   | 適量   |
| 3) 防腐剤                  | 適量   |
| 4) オレイン酸<br>トリエタノールアミン塩 | 6.0  |
| 5) 水                    | 59.0 |
| 6) プロピレングリコール           | 5.0  |

1)～3)を混合して70℃に加熱溶解する。これを4)～6)の混合液を70℃にて加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を700気圧の圧力下、30℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、透明感のあるクレンジングゼリーを得た。

得られたクレンジングゼリーの油滴の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.1μmであった。

- |                              |      |
|------------------------------|------|
| 2) ジアチルセバケート                 | 10.0 |
| 3) イソオクタン酸セチル                | 2.5  |
| 4) スクワラン                     | 0.5  |
| 5) ミリスチルトリメチル<br>アンモニウムクロライド | 5.0  |
| 6) 水                         | 81.0 |

1)～4)を混合して70℃に加熱溶解する。これを5)、6)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を700気圧の圧力下、30℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、透明感のあるクロトリマゾールの水性半透明外用薬剤を得た。

得られた水性透明外用薬剤の油滴の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.07μmであった。

## 〔実施例31〕 毛髪透明リンス剤

(重量部)

- |                            |      |
|----------------------------|------|
| 1) 流動パラフィン                 | 12.0 |
| 2) セチルトリメチル<br>アンモニウムブロマイド | 8.0  |

## 〔実施例29〕 水性半透明外用薬剤

(重量部)

- |                 |      |
|-----------------|------|
| 1) インドメタシン      | 1.0  |
| 2) ジアチルフタレート    | 8.0  |
| 3) ミリスチン酸イソプロピル | 10.0 |
| 4) スクワラン        | 2.0  |
| 5) イソステアリン酸カリウム | 5.0  |
| 6) 水            | 74.0 |

1)～4)を混合して70℃に加熱溶解する。これを5)、6)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を700気圧の圧力下、30℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、透明感のあるインドメタシンの水性半透明外用薬剤を得た。

得られた水性半透明外用薬剤の油滴の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.07μmであった。

## 〔実施例30〕 水性半透明外用薬剤

(重量部)

- |             |     |
|-------------|-----|
| 1) クロトリマゾール | 1.0 |
|-------------|-----|

- |               |      |
|---------------|------|
| 3) 水          | 70.0 |
| 4) プロピレングリコール | 10.0 |

1)を70℃にて加熱する。これを3)～4)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を700気圧の圧力下、30℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、透明リンス剤を得た。

得られた透明リンス剤の油滴の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.03μmであった。

## 〔実施例32〕 ヘアトリートメント剤

(重量部)

- |                            |      |
|----------------------------|------|
| 1) ミリスチン酸イソプロピル            | 29.0 |
| 2) スクワラン                   | 5.0  |
| 3) ジセチルジメチル<br>アンモニウムブロマイド | 6.0  |
| 4) 水                       | 50.0 |
| 5) グリセリン                   | 10.0 |

1)～3)を70℃で攪拌混合する。これを4)

5)の混合液を70℃で加熱溶解したものに攪拌しながら添加し、乳化する。この乳液を700気圧の圧力下、30℃において高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、透明感のある高粘度のヘアトリートメント剤を得た。

得られたヘアトリートメント剤の油滴の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ0.1μmであった。

特許出願人 株式会社 資生堂